

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076370 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 3/16**,
3/17, 14/00, C08K 3/40, A01N 59/19, A61K 7/00, 15/00,
A61L 9/00, A61K 6/00

[DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE).
ZIMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingel-
heim (DE). **SENESCHAL, Karine** [DE/DE]; Berliner
Strasse 39, 55131 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001572

(74) **Anwalt: WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10,
89522 Heidenheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2004 (19.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 227.1 25. Februar 2003 (25.02.2003) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, SG, US, ZA): **SCHOTT
GLAS** [DE/DE]; Hattenbergerstrass 10, 55122 Mainz (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN,
ZA, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS
SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergerstrass 10, 55122
Mainz (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder** (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-
STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **FECHNER, Jörg**

(54) **Title:** ANTIMICROBIAL SULFOPHOSPHATE GLASS

(54) **Bezeichnung:** ANTIMIKROBIELL WIRKENDES SULFOPHOSPHATGLAS

(57) **Abstract:** The invention relates to an antimicrobial and anti-inflammatory sulfophosphate glass having the following compo-
sition in percent by weight on an oxide basis: P₂O₅ 15 - 60 percent by weight; SO₃ 5 - 40 percent by weight; B₂O₃ 0 - 20 percent by
weight; Al₂O₃ 0 - 10 percent by weight; SiO₂ 0 - 10 percent by weight; Li₂O 0 - 25 percent by weight; Na₂O 0 - 25 percent by weight;
K₂O 0 - 25 percent by weight; CaO 0 - 40 percent by weight; MgO 0 - 15 percent by weight; SrO 0 - 15 percent by weight; BaO
0 - 15 percent by weight; ZnO 0 - 45 percent by weight; Ag₂O >0,01 - 5 percent by weight; CuO 0 - 10 percent by weight; GeO₂ 0
- 10 percent by weight; TeO₂ 0 - 15 percent by weight; Cr₂O₃ 0 - 10 percent by weight; J 0 - 10 percent by weight; F 0 - 5 percent by
weight, the sum ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J ranging from >0,01 to 45 percent by weight.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein antimikrobiell und entzündungshemmend wirkendes Sulfophosphatglas mit
nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis: P₂O₅ 15 - 60 Gew.-%; SO₃ 5 - 40 Gew.-%; B₂O₃ 0 - 20 Gew.-%;
Al₂O₃ 0 - 10 Gew.-%; SiO₂ 0 - 10 Gew.-%; Li₂O 0 - 25 Gew.-%; Na₂O 0 - 25 Gew.-%; K₂O 0 - 25 Gew.-%; CaO 0 - 40 Gew.-%;
MgO 0 - 15 Gew.-%; SrO 0 - 15 Gew.-%; BaO 0 - 15 Gew.-%; ZnO 0 - 45 Gew.-%; Ag₂O >0,01 - 5 Gew.-%; CuO 0 - 10
Gew.-%; GeO₂ 0 - 10 Gew.-%; TeO₂ 0 - 15 Gew.-%; Cr₂O₃ 0 - 10 Gew.-%; J 0 - 10 Gew.-%; F 0 - 5 Gew.-% wobei die Summe
ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.



WO 2004/076370 A1

Antimikrobiell wirkendes Sulfophosphatglas

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Gläser, Glaskeramiken, insbesondere
Gaspulver und Glaskeramikpulver, Glasfasern, Glasgranulate, Glaskugeln auf
Basis von Sulfophosphatgläsern, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen.

In der US 5 544 695 werden Sulfophosphatgläser mit niedriger
Glasübergangstemperatur für die Anwendung als intumeszenter Flammen-
und/oder Rauchverzögerer für Polymere beschrieben. Die Gläser weisen eine
niedrige hydrolytische Beständigkeit auf. Eine Verwendung dieser Gläser ohne
Polymermatrix, insbesondere eine antimikrobielle Wirkung wird in der US 4 544
695 nicht erwähnt.

In der EP 0 648 713 wird ein Zinksulfophosphat-Glas angegeben, das eine
niedrige Glasübergangstemperatur und eine hohe chemische, insbesondere
hydrolytische Beständigkeit in einer Glas-Kunststoff-Polymermatrix aufweist. Die
in der EP 0 648 713 beschriebenen Gläser werden ausschließlich in Glas-
Kunststoff-Zusammensetzungen eingesetzt. Eine antimikrobielle Wirkung ist nicht
beschrieben.

Aus der DE-A-19960548 sind Glas-Kunststoff-Verbunde bekannt geworden, die
ein niedrigschmelzendes Sulfophosphatglas umfassen sowie ein
Hochleistungsthermoplasten. Die Sulfophosphatgläser sind ähnlich den aus der EP
0 648 713 bekannten und umfassen einen hohen ZnO-Anteil. Außschließlich die
Verwendung in Glas-Kunststoff-Verbunden wird beschrieben. Eine antimikrobielle
Wirkung wird nicht erwähnt.

Aus der DD 302 011 A ist ein glasiges oder glaskristallines Material mit einer
Zusammensetzung: 20 – 55 Gew-% CaO, 5 - 25 Gew-% Na₂O, 0,01 – 0 - 15 Gew-
% K₂O, 0 – 15 Gew-% MgO, 30 – 50 Gew-% P₂O₅, 0 – 15 Gew-% SiO₂, 0 – 40
Gew-% Na₂SO₄ und/oder K₂SO₄ bekannt geworden, das je nach
Abkühlbedingungen glasig oder glasig-kristallin erhalten werden kann. Bei dem

aus der DD 302 011 A bekannten Material wird lediglich ein Gemenge beschrieben. Der Sulfatanteil ist lediglich Zuschlagstoff, aber nicht Bestandteil des Glasnetzwerkes.

5 Bei Glaskeramiken verbleibt der Schwefel in der kristallinen Phase Glaserit, Außerdem weist das aus der DD 302 011 A bekannte Material keine antimikrobielle Wirkung auf.

10 Die GB 2,178,422 beschreibt ein Phosphatglas, das auch Zink enthalten kann und bei dem maximal 5 mol-% des glasbildenden Oxides P_2O_5 durch SO_4 ersetzt werden kann.

15 Ein Gehalt an maximal 5 mol % ist zu gering um einen neutralen pH-Wert des Glaspulvers in Kontakt mit Wasser einzustellen. Weiterhin unterstützt das Sulfat bei Gehalten >5mol% die antimikrobielle Wirkung synergistisch. Über den Schwefel, der zum Aufbau des Glasnetzwerkes beiträgt, werden die Verarbeitungstemperaturen des Glases abgesenkt. Die Verarbeitung kann daher bei niedrigeren Temperaturen erfolgen.

20 Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung anzugeben, die eine antimikrobielle Wirkung aufweist, eine den Anforderungen entsprechende hydrolytische Beständigkeit sowie eine entsprechende Reaktivität. Insbesondere soll sich das Glas über niedrige Einschmelzbedingungen auszeichnen.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, oder 2, eine Glaskeramik gemäß Anspruch 9 bzw. ein Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 10.

30 Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen zeichnen sich insbesondere durch einen SO_3 -Anteil größer 5 Gew-%, besonders größer 6 Gew-%, insbesondere größer 7 Gew-%, besonders bevorzugt größer 9 Gew-%, besonders bevorzugt größer 11 Gew-% aus sowie dadurch dass das SO_3 ein

Netzwerkbildner zusammen mit dem P_2O_5 ist und in die Glasmatrix des Glases bzw. der glasigen Phase der Glaskeramiken eingebaut ist. Der hohe Gehalt an SO_3 hat den Vorteil, dass das Glas sehr niedrige Schmelztemperaturen aufweist. Dies führt zum einen dazu, dass der Energieeinsatz gegenüber bekannten

5 Gläsern verringert wird und insbesondere bei Verwendung als antimikrobieller Zuschlagstoff zu Polymeren diese zusammen mit den Polymeren aufschmelzen, was zu einer innigen Verbindung zwischen dem antimikrobiellen Zuschlagstoff auf Basis des Sulphatglases und dem Polymeren führt.

10 Beispielsweise zeigen Sulphophosphatgläser einen Tg von ca. 270-280°C und liegen damit ca. 20-30°C niedriger als vergleichbare reine Phosphatgläser bei entsprechender chemischer Beständigkeit.

15 Die Zugabe von Zn mit einem Anteil größer 1 Gew-%, insbesondere mehr als 5 Gew-%, insbesondere mehr als 10 Gew-% ZnO, insbesondere bevorzugt mehr als 24 Gew-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew-% ZnO unterstützt die antimikrobielle Wirkung. Insbesondere bei einem ZnO-Anteil von mehr als 24 Gew-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew-% stellt sich eine überraschend starke antimikrobielle Wirkung ein. Die Verwendung von Zn als antimikrobieller

20 Zusatz hat den weiteren Vorteil, dass unabhängig von der Verfahrensführung eine Verfärbung vermieden wird.

25 Die erfindungsgemäßen Gläser bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver besitzen einen leicht sauren, hautneutralen pH-Wert von ca. 5,5 bis neutralen pH-Wert von 7,0. Ein neutraler pH-Wert von 7,0 ist besonders bevorzugt.

30 Die Zugabe von Silber führt sehr oft zur Verfärbung des Glases. Eine derartige Verfärbung kann vermieden werden, wenn dem Glas Silber im Gemenge in Form von oxidativ wirksamer Form, z. B. als Silbernitrat ($AgNO_3$), zugesetzt wird. Weiterhin wird das Glas bevorzugt unter oxidierenden Bedingungen, z. B. mittels Sauerstoff-Bubbling, erschmolzen, um im Glas einen oxidierenden Zustand zu

erreichen und somit eine Reduktion des Ag^+ zu metallischem Ag^0 zu vermeiden. Bei einer derartigen Verfahrensführung kann bei Zugabe von Silber eine Verfärbung sowohl im Glas als auch bei der Weiterverarbeitung im Polymer vermieden werden. Auch andere Komponenten, wie z. B. Alkalien, Erdalkalien können bevorzugt als Nitrate zugesetzt werden.

Die Gesamtgehalte an Nitraten im Rohstoffgemenge betragen bevorzugt mehr als 0,5 oder 1,0 Gew-% besonders bevorzugt mehr als 2,0, ganz besonders bevorzugt mehr als 3,0 Gew-%.

Die Glaszusammensetzung bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken bzw. hieraus gewonnene Glaspulver bzw. Glaskeramikpulver sind für eine Verwendung in der Kosmetik/Medizin/Lebensmittelverarbeitung toxikologisch unbedenklich und frei von Schwermetallen bis auf Zn.

Sie können zur Konservierung der Produkte selbst sowie zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d.h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z.B. Zink verwendet werden. Auch Ag kann als antimikrobieller Zusatz verwendet werden.

Für die Verwendung der Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulvern, um eine antimikrobielle / biozide Wirkung in Produkten außer in Polymeren, beispielsweise in Farben und Lacken zur Verfügung zu stellen, ist die toxikologische Unbedenklichkeit keine Bedingung, kann die Zusammensetzung Cr_2O_3 oder CuO enthalten.

Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glas- oder Glaskeramikpulver können auf diesem Gebiet zur Konservierung der Produkte selbst und/oder zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d.h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z.B. Zink oder Silber verwendet werden.

5

Das Glas bzw. die Glaskeramik bzw. das Glas- oder Glaskeramikpulver kann bei ausreichender hoher hydrolytischer Beständigkeit auch als Coating, d.h. Schutzschicht, auf ein Polymer aufgebracht werden.

- 5 Da die Glaszusammensetzung entzündungshemmende und wundheilende Eigenschaften besitzt, ist sie insbesondere auch für eine Verwendung im Bereich der Kosmetik, Medizin geeignet.

- 10 In einer ersten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung die nachfolgende Komponenten, in Gew.-% auf Oxidbasis:

	P_2O_5	15 – 60 Gew.-%
	SO_3	5 – 40 Gew.-%
15	B_2O_3	0 – 20 Gew.-%
	Al_2O_3	0 – 10 Gew.-%
	SiO_2	0 – 10 Gew.-%
	Li_2O	0 – 25 Gew.-%
	Na_2O	0 – 25 Gew.-%
20	K_2O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	> 7.7– 45 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
25	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag_2O	0 – 5 Gew.-%
	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO_2	0 – 10 Gew.-%
	TeO_2	0 – 15 Gew.-%
30	Cr_2O_3	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe $\text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J}$ im Bereich $>0,01$ bis 45 Gew-% liegt.

5

Diese Ausführungsform ist besonders für eine Verwendung in kosmetischen und medizinischen Produkten geeignet. Hier wird durch Zink eine antimikrobielle und insbesondere entzündungshemmende Wirkung erzielt. Weiterhin enthält das Glas Gehalte an $\text{CaO} > 7,7$ Gew%. Dies ist ganz besonders bevorzugt, da dadurch eine besondere Verträglichkeit mit Körpergewebe erreicht wird. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform kann sich durch das gemeinsame Vorhandensein von CaO und P_2O_5 in der Glasmatrix bei Reaktion mit Wasser bzw. Körperflüssigkeit ein Ca-Apatit- bzw. Hydroxylapatit-Schicht bilden. Diese Ausführungsform ist bevorzugt frei von Schwermetallen außer Zink. Geringe Gehalte an Ag_2O von weniger als 1,0 Gew.% können zur Erzielung bestimmter Effekte, z.B. der Verstärkung der antimikrobiellen Wirkung, enthalten sein.

10

15

Die Gläser bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver besitzen einen leicht sauren, hautneutralen pH-Wert von ca. 5,5 bis neutralen pH-Wert von 7,0.

20

Die erste Ausführungsform ist besonders für eine Verwendung in Cremes bzw. Lotionen oder ähnlichen Darreichungsformen geeignet um sie auf die Haut aufzubringen.

25

Auf dem Gebiet der Medizin sind die Verringerung bzw. Vermeidung von Hautirritationen wie Hautrötung, Reizung sowie die Versorgung von Wunden im kosmetischen und medizinischen Bereich mögliche Anwendungen.

30

Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Konservierung von Lebensmitteln sowie im Bereich der Lebensmittelverarbeitung.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird eine Glaszusammensetzung zur Verfügung gestellt, die nachfolgende Komponenten umfasst:

	P ₂ O ₅	15 – 60 Gew.-%
5	SO ₃	5 – 40 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 – 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
10	Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
15	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	>0,01– 5 Gew.-%
	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
20	TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
	Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

25	Summe ZnO+Ag ₂ O+CuO+GeO ₂ +TeO ₂ +Cr ₂ O ₃ +J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.
----	---

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die

30	Glaszusammensetzung mehr als 5 Gew.-% ZnO , insbesondere mehr als 10 Gew.-% ZnO, insbesondere bevorzugt mehr als 24 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-% ZnO auf.
----	---

Der Ag-Anteil bei diesen Gläsern liegt im Bereich 0,01 – 5 Gew-%, insbesondere im Bereich 0,1 – 5 Gew-% beziehungsweise im Bereich 0,2 – 2 Gew-%.

Ein bevorzugtes Anwendungsfeld der Gläser oder der hieraus gewonnenen

5 Glaskeramik, Glaspulver oder Glaskeramikpulver gemäß der alternativen Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung in Polymeren zur Erzielung einer bioziden bzw. biostatischen Wirkung. Zum einen kann eine Konservierung der Polymers selbst im Vordergrund stehen, d.h. das Polymer vor Bakterien und Pilzbefall zu schützen. Weiterhin kann hiermit eine biostatische bzw. biozide
10 Polymeroberfläche geschaffen werden, wobei möglichst keine biozid wirksamen Stoffe, z.B. Ionen, an die Umgebung abgegeben werden sollen. Ein weiteres Ziel kann die Bereitstellung eines Polymeren sein, das insbesondere biozid wirksame Stoffe freisetzt.

15 Bei einer Verwendung derartiger Glaszusammensetzung oder Glaskeramiken oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver aus derartigen Glaszusammensetzungen in Polymeren wird erwartet, dass sie aufgrund der Abschirmung von wässrigen Medien nur ungenügend antimikrobiell sind, da sie vom Polymeren gekapselt werden. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass aber schon durch
20 Zusatz von sehr geringen Mengen Ag und/oder anderen bioziden Ionen wie Zn, Cr, Cu, eine signifikante antimikrobielle Wirkung des Glases, der Glaskeramik, des Glaspulvers oder des Glaskeramikpulvers auftritt.

25 Dies ist deswegen überraschend, weil schon der sehr geringe Wassergehalt, der in konventionell hergestellten Polymer ausreicht, um die Silberionen und/oder andere biozide Ionen in der Glasmatrix zu „aktivieren“ und somit eine antimikrobielle Langzeitwirkung zu erzielen.

30 In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Glaszusammensetzung auch Ca und Zn umfasst und die Summe aus CaO und ZnO im Bereich 20 – 60 Gew-% in dieser Glaszusammensetzung liegt.

Wie zuvor ausgeführt, zeigen die Gläser mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beziehungsweise die hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver eine biostatische beziehungsweise biozide Wirkung in Polymeren. Diese kann dazu genutzt werden, Polymere zu konservieren, insbesondere vor Pilzbefall oder Zersetzung durch Bakterien zu schützen. Denkbar ist auch die Ausrüstung eines Polymers mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Eine solche antimikrobielle Oberfläche soll möglichst keine Freisetzung beziehungsweise Abgabe von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen nach außen, d.h. außerhalb der Polymeroberfläche erfolgen.

Auch ermöglichen die erfindungsgemäßen Gläser eine langsame Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Ionen aus einer Polymermatrix.

Hierbei spielt der Wassergehalt des Polymers sowie die Diffusion, der in der Polymermatrix mobilen Ionen die entscheidende Rolle. Im Allgemeinen sind hier auch die Gehalte an bioziden Ionen in der Glasmatrix höher bzw. die Konzentration des Glases im Polymer als in der oben genannten Anwendung. Diese Freisetzung kann verbunden sein mit einer teilweisen oder kompletten Auflösung des Glases. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform löst sich auch die Polymermatrix teilweisen oder vollständigen auf. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Polymermatrix wasserlöslich ist.

In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik sowie das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver bei einer ausreichenden hydrolytischen Beständigkeit nicht im Polymer selbst enthalten ist, sondern auch als Coating oder Schutzschicht auf das Polymer aufgebracht werden kann.

Um eine Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten und um Reaktivität einzustellen beträgt der Anteil CaO bevorzugt mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt mehr als 7.7 Gew.-%. Ein weiterer Vorteil eines CaO-Gehaltes größer 1 Gew.-% liegt in der Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit des Glases.

Weitere Anwendungsfelder der hier beschriebenen Gläser stellt die Verwendung in Farben und Lacken dar. Ziel ist Konservierung der Farben und / oder Erzielung einer bioziden / biostatistischen Schicht oder einer bioziden Wirkung nach außen, z.B. bei Befall einer Fläche mit Schimmel.

In einer besonders geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung des antimikrobiellen Sulphophosphatglases in folgendem Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis)

10	P ₂ O ₅	30 - 40 Gew.-%
	SO ₃	10 – 20 Gew.-%
	Na ₂ O	10– 20 Gew.-%
	CaO	2 – 40 Gew.-%
	ZnO	0 – 40 Gew.-%
15	Ag ₂ O	0 – 1 Gew.-%

Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die folgende Zusammensetzungsbereiche (in Gew.-%) auf Oxidbasis enthält:

20	P ₂ O ₅	30 - 40 Gew.-%
	SO ₃	10 – 20 Gew.-%
	Na ₂ O	10– 20 Gew.-%
	CaO	2 – 10 Gew.-%
	ZnO	24 – 35 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 1 Gew.-%

Eine nicht verfärbende silberfreie Zusammensetzung enthält die nachfolgenden Zusammensetzungsbereiche:

30	P ₂ O ₅	30 - 40 Gew.-%
	SO ₃	10 – 20 Gew.-%
	Na ₂ O	10– 20 Gew.-%
	CaO	2 – 40 Gew.-%

ZnO 0 – 40 Gew.-%

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser mit den oben angegebenen Zusammensetzungen, die Ca und Zn im Verhältnis 1:1 bis 1:2 Gew.-% enthalten. Falls Ca und Zn im Verhältnis 1:1 bis 1:2 Gew.-% enthalten sind, zeichnet sich dieses Glas durch eine besonders gute Biokompatibilität, d.h. Verträglichkeit aus.

Die oben angegebenen Zusammensetzungen können auch noch Jod im Bereich 0 – 1 Gew.-% enthalten und Cr₂O₃ im Bereich 0 – 1 Gew.-%. Durch die Zugabe von Jod wird eine wundheilende und desinfizierende Wirkung erzielt.

Chrom wird in Anwendungsgebieten verwendet, in denen eine toxikologische Bedenklichkeit von verminderter Bedeutung ist und eine hohe antimikrobielle Wirkung erwünscht ist.

Auch die Herstellung aus Glaskeramiken aus Glaszusammensetzung die in vorliegender Anmeldung angegeben ist, ist möglich.

Des weiteren stellt die Erfindung die Verwendung eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glaskeramikpulvers oder eines Glases mit einer Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis

P ₂ O ₅	15 – 60 Gew.-%
SO ₃	5 – 40 Gew.-%
B ₂ O ₃	0 – 20 Gew.-%
Al ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
CaO	0 – 40 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%

	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
5	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
	TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
	Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
10	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt

15 oder einer Glaskeramik oder eines Glas- oder Glaskeramikpulvers hergestellt aus einem Glas dieser Zusammensetzung in kosmetischen oder medizinischen Formulierungen Deodorantprodukte, Produkten im Bereich der Papierhygiene, Nahrungsmitteln, Reinigungsmitteln, Farben + Lacke, Putzen, Zementen, Beton, Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege zur

20 Verfügung.

Bei den erfindungsgemäßen Gläsern beziehungsweise Glaskeramiken oder Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulvern, die ausgehend von der oben genannten Glaszusammensetzung erhalten werden, wird überraschenderweise eine

25 ausreichende chemische Beständigkeit, eine hohe Reaktivität und insbesondere ein hautneutraler pH-Wert festgestellt. Aufgrund dieses hautneutralen pH-Wertes eignet sich das Glas besonders für eine Verwendung im kosmetischen bzw. medizinischen Bereich, insbesondere für medizinische oder kosmetische Formulierungen.

30

Das Glas, insbesondere jedoch das Glaspulver, weist eine biozide, zumindest jedoch biostatische Wirkung auf. Aufgrund des in wässriger Lösung hautneutralen,

d.h. schwach sauren pH-Wertes von 5,5 bis, besonders bevorzugt neutralen pH-Wertes von 7,0 ist das Glas beziehungsweise hieraus gewonnene Glaspulver beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen sowie Gläser die einen hohen basischen pH-Wert zeigen beispielsweise u.a. Gläser auf Silikatbasis ungeeignet sind.

Des weiteren ist das Glas toxikologisch unbedenklich, was insbesondere für medizinische oder kosmetische Anwendungen wichtig ist.

Für Anwendungen im direkten Kontakt mit dem Menschen ist die Belastung der Schwermetalle bevorzugt geringer als 20 ppm für Pb, geringer als 5 ppm für Cd, geringer als 5 ppm für As, geringer als 10 ppm für Sb, geringer als 1 ppm für Hg, geringer als 10 ppm für Ni.

Einziges Schwermetall, das die Glaszusammensetzung bei einer derartigen Anwendung im Kontakt mit dem menschlichen Körper umfasst, ist Zn. Geringe Gehalte von Ag_2O können zur Erzielung besonderer Effekte ebenfalls enthalten sein.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser im medizinischen/kosmetischen Bereich wird die antimikrobielle Wirkung nach außen durch Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie beispielsweise Zink oder Silber erreicht.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung kann der Schwermetallgehalt durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz von Zn bevorzugt durch Ca, aber auch Mg, Sr verringert werden.

Bei Kontakt mit Wasser findet bei dem erfindungsgemäßen Glas bzw. Glaspulver bzw. Glaskeramik bzw. Glaskeramikpulver ein Ionenaustausch, beispielsweise von Na-Ionen oder aber von Zn- bzw. Ca-Ionen zwischen der Glasoberfläche und

dem flüssigen Medium statt. Weiterhin kann es auch durch Auflösungsprozesse zu einer Freisetzung von Ionen kommen.

Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden
5 Phosphatkomponente hier angegeben als P_2O_5 -und der Schwefelkomponente, die hier als SO_3 in Oxidform angegeben ist, kann die Lösegeschwindigkeit des Glases eingestellt werden. Schwefel als netzwerkbildende Komponente hat den Vorteil, dass diese Komponente gegenüber dem Menschen nicht toxisch ist. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsr
10 atezrate biozider Ionen eingestellt.

Durch den gezielten Einbau von Na_2O wie auch ZnO oder CaO wird die
Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei
15 hohem Na_2O -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn , Ag leichter abgegeben werden können. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtanteil größer als 5 Gew-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas bioaktiv wird. Besonders bevorzugte Ausführungsformen enthalten Ca und Zn im
20 Verhältnis 1:1 bis 1:2 Gew-%.

Des weiteren können TiO_2 und ZrO_2 der Glaszusammensetzung zugesetzt
werden. TiO_2 besitzt UV-Strahlung absorbierende Eigenschaften, die das Polymer
vor Vergilbung und Versprödung schützen können. Bevorzugte Bereiche für TiO_2
25 sind 0,1 – 5 Gew-%, besonders bevorzugt 0,1 – 2,0 Gew-%.

ZrO_2 wird der Glaszusammensetzung zugesetzt um die Neigung zur Kristallisation
herabzusetzen. Außerdem dient es zur Einstellung der chemischen Beständigkeit.
Bevorzugte Bereiche für ZrO_2 sind 0,1 – 5 Gew-%, besonders bevorzugt 0,1 – 2,0
30 Gew-%.

Durch den Ionenaustausch der Na -Ionen beziehungsweise Ca -Ionen in wässriger
Lösung kann der pH-Wert auf einen neutralen Wert, beispielsweise $pH = 7$ oder

durch Zugabe von P_2O_5 auch ins leicht saure Milieu verschoben werden, so dass sich ein hautneutraler pH-Wert von $pH=5,5$ ergibt.

5 Wird der P_2O_5 – Gehalt erhöht oder durch Schmelzparameter wie z.B. der Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe etc. das Netzwerk des Glases variiert, z.B. dadurch, dass der Anteil freier OH-Gruppen des Phosphoroxids variiert, so kann auch eine Verschiebung ins leicht saure Milieu erreicht werden, so dass sich ein hautneutraler pH-Wert von $pH=5,5$ ergibt.

10 Durch die gezielte Einstellung des Na_2O -Gehaltes sowie des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum Gehalt der netzwerkbildenden Komponenten SO_3 / P_2O_5 ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 5 bis 8 wird erreicht.

15 Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnen erfindungsgemäßen Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen
20 sowie Viren eine biozide Wirkung auf.

25 Für Anwendung in Bereichen, in denen kein direkter Kontakt mit dem Menschen vorliegt, können die erfindungsgemäßen Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken zur Erzielung einer besonders starken bioziden Wirkung auch Schwermetallionen in höherer Konzentration aufweisen. Derartige Schwermetallionen sind Ag, Cu, Ge, Te und Cr. Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken gemäß der Erfindung können
30 Polymeren, Farben und Lacken zugegeben werden.

Wenn das Glas Calcium und Phosphor enthält kann es neben der bioziden Wirkung auch eine bioaktive Wirkung besitzen. Diese beruht dann auf der Bildung von Hydroxylapatit und findet bevorzugt im leicht alkalischen Milieu statt.

5 Bei den erfindungsgemäßen Gläsern, Glaspulvern, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulvern werden durch Reaktionen an der Glasoberfläche Alkalien wie Na oder Ca des Glases durch H^+ -Ionen des wässrigen Mediums ausgetauscht. Die antimikrobielle Wirkung beruht somit unter anderem auf einer Freisetzung von Ionen. Die antimikrobielle Wirkung durch Ionenaustausch beeinträchtigen das
10 Zellwachstum.

Neben der Abgabe spielt die in die Systeme eingebrachte antimikrobielle Glasoberfläche auch eine Rolle. Die antimikrobielle Wirkung der Glasoberfläche beruht ebenfalls auf dem Vorhanden sein von antimikrobiell wirkenden Ionen.
15 Weiterhin ist aber auch bekannt, dass Oberflächenladungen, d. h. das Zetapotential von Pulvern eine antimikrobielle Wirkung insbesondere auf Gram negative Bakterien haben kann. So geht von von positiven Oberflächenladungen auf Gram negative Bakterien eine antimikrobielle Wirkung aus, das positive Oberflächenladungen Bakterien anziehen, aber Gram negative Bakterien nicht auf
20 Oberflächen mit positivem Zetapotential wachsen, d. h. sich vermehren können. Diesbezüglich wird auf Bart Gottenbos et al. Materials in Medicine 10 (1999) 853-855 Oberfläche von Polymeren verwiesen.

Antimikrobielle Effekte in Pulvern mit positiver Oberflächenladung werden in
25 Speier et al. Journal of Colloid and Interface Science 89 68-76 (1982) Kenawy et al. Journal of controlled release 50, 145-52 (1998) beschrieben.

Die hier beschriebenen Gläser umfassen ebenfalls Glaskeramiken bzw. Keramiken. Diese werden durch einen nachgeschalteten Tempersschritt entweder
30 am Halbzeug (z.B. Ribbons) oder am Produkt (z.B. Pulver oder Fasern) hergestellt. Im Anschluß an den Tempersschritt kann eine erneute Mahlung notwendig sein um die gewünschte Partikelgröße einzustellen.

Synergistisch verstärkt wird die antimikrobielle Wirkung durch die Reaktivität des Schwefel beziehungsweise Phosphoranteiles im erfindungsgemäßen Glas, wobei eine bioaktive Wirkung durch die Ausbildung von Hydroxyl-Apatit-Schichten auftreten kann, die eine feste Bindung mit Körpergewebe eingehen.

Mit Hilfe von Mahlprozessen können die Glaszusammensetzungen zu Glaspulver mit Partikelgrößen $< 100\ \mu\text{m}$ gemahlen werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen $< 50\ \mu\text{m}$ bzw. $20\ \mu\text{m}$ erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen $< 10\ \mu\text{m}$ sowie kleiner $5\ \mu\text{m}$. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen $< 2\ \mu\text{m}$ herausgestellt.

Der Mahlprozess kann sowohl trocken als auch mit wässrigen und nichtwässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von 5 bis zu 8 erreicht.

Mischungen von Glaspulvern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen können zur Einstellung spezieller Eigenschaften der einzelnen Glaspulver synergistisch kombiniert werden. So ist es beispielsweise möglich, die antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers durch die Partikelgröße zu steuern.

Das Glas des Glaspulvers enthält SO_3 und P_2O_5 als Netzbildner.

Ein SO_3 -Anteil kleiner 17 Gew-% ist besonders bevorzugt, da damit eine besonders bevorzugte chemische Beständigkeit erreicht werden kann, die groß genug ist eine biozide bzw. biostatische Wirkung über einen langen Zeitraum zu ermöglichen.

Na₂O wird als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 8 Gew.-% wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na₂O-Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung drastische Verschlechterung der chemischen Beständigkeit zu beobachten.

Alkali- und Erdalkalioxide können insbesondere hinzugesetzt werden, um den Ionenaustausch zu erhöhen und so eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen.

Die Menge an Al₂O₃ dient der Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität .

ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung.

Darüber hinaus besitzt ZnO eine antimikrobielle Wirkung.

Außerdem kann es für bestimmte Anwendungen, insbesondere im direkten Kontakt mit dem Menschen z.B. in Kosmetik- bzw. Medizinproduktenden entzündungshemmende und wundheilende Effekte zeigen. Zur Erzielung einer antimikrobielle und entzündungshemmenden bzw. wundheilenden Wirkung können bis zu 45 Gew.-% ZnO enthalten sein.

Die desinfizierende und wundheilende Wirkung kann auch durch die Zugabe von Jod in die Glasmischung synergistisch verstärkt werden.

Um die antimikrobielle Wirkung des Grundglases zu verstärken, können des weiteren Ag₂O, CuO als antimikrobiell wirkende Zusätze zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Glas ruft keine hautirritierenden Wirkungen hervor.

Durch Ag, Cu-Abgabe kann eine erhebliche Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen, da diese Komponenten für die antimikrobielle Wirkung des Glases nicht zwingend notwendig sind.

5 Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

10 Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden. Diese Ausführungsform findet besonders im Bereich der Zahnpflege und Zahnhygiene Anwendung, da neben der antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung durch diese Ausführungsform Fluor in geringen Konzentrationen freigesetzt werden kann, das den Zahnschmelz härtet.

15 Eine besonders bevorzugte Anwendung im Dentalbereich ist die Verwendung der beschriebenen Gläser für Dentalmaterialien. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Gläser alleine oder in Kombination mit anderen Materialien für Zahnfüllungen, Kronen, Inlets. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung
20 der erfindungsgemäßen Gläser bzw. Glaskeramiken und der hieraus gewonnenen Glas- bzw. Glaskeramikpulver als Compositwerkstoff mit Polymerwerkstoffen.

Zur Erzielung von Farbwirkungen können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z.B. Fe_2O_3 , CoO , CuO , V_2O_5 , Cr_2O_5 in
25 einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver mit innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegender Zusammensetzung
30 erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in

Deoprodukten, Anti-Transpiranten sowie in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden.

Ohne den Einsatz der beschriebenen Gläsern im Polymerbereich damit einzuschränken, gibt es Polymere, die sich besonders zur Zugabe von Bioglas eignen. Dies sind insbesondere PMMA; PEEK; PVC; PTFE; Polystyrol; Polyacrylat; Polyethylen; Polyester; Polycarbonat; PGA bioabbaubares Polymer; LGA bioabbaubares Polymer oder die Biopolymere Kollagen; Fibrin; Chitin; Chitosan; Polyamide; Polycarbonate; Polyester; Polyimide; Polyharnstoff; Polyurethane; Organische Fluoropolymere; Polyacrylamide und Polyacrylsäuren; Polyacrylate; Polymethacrylate; Polyolefine; Polystyrene und Styren-Copolymere; Polyvinylester; Polyvinylether; Polyvinylidenchlorid; Vinylpolymere; Polyoxymethylen; Polyaziridine; Polyoxyalkylene; Synthetische Harze bzw. Alkyl-Harze, Amino-Harze, Epoxy-Harze, Phenolische-Harze oder ungesättigte Polyester-Harze; elektrisch leitende Polymere; Hochtemperatur-Polymere; anorganische Polymere; Polyphenyloxid-Silicone; Biopolymere wie beispielsweise Cellulose, Cellulose-Ester, Cellulose-Ether, Enzyme, Gelatine, natürliche Harze, Nukleinsäuren, Polysaccharide, Proteine, Seide, Stärke oder Wolle. Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Gläser für eine Verwendung mit alkali-sensitiven Polymeren, wie z.B. Polycarbonaten einen geringen Alkali-Gehalt. Insbesondere eignen sich die hier beschriebenen antimikrobiellen Gläser für die Verwendung in folgenden Produkten, beispielsweise als antimikrobieller Zusatz in Polymeren:

Schneidbrettern
 Handschuhe
 Mülleimer
 Messergriffe
 Essbesteck, beispielsweise Chopsticks
 Tabletts
 Tischdecken

- Kühlschränken
Spühlmaschinen
Wäschetrocknern
Waschmaschinen
5 .Telefone
 Tastaturen
 Bügeleisen
 Reiskocher
- 10 Lenkräder
 Autoamaturen
 Armlehnen
 Schlüssel
 Türgriff
15 Ascher
 Schaltgriff
 Schalter
- 20 Kugelschreiber
 Disketten
 Audio- Video-Kassetten
 Compact Disks (CD)
 Cilpboards
- 25 Des Weiteren können derartige Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder auch
 Glaskeramikpulver auch im Bereich der Bekleidungsindustrie, vorzugsweise als
 Zusatz zu Kunstfasern, Verwendung finden. Ein Einsatz in
- 30 Kleidungsstücken
 Socken
 Unterwäsche
 Handtüchern
 Toilettentüchern

Tapeten
Kissenbezügen
Kissenfüllungen
Badekleidung
5 Bademützen

ist denkbar.

10 Weitere Produkte auf Kunstfaser- oder Polymerbasis die das erfindungsgemäße Glas, die erfindungsgemäße Glaskeramik, ein hieraus gewonnenenes Glas- oder Glaskeramikpulver enthalten können sind:

Teppichböden
Kontaktlinsen
15 Kontaktlinsenhalter- Gefäße
Spielsand
Plastikgeld
Papiergeld
Spielzeug
20 Armbanduhr
Taucherkleidung

Insbesondere für die Verwendung in Fasern für Teppichböden ist das antimikrobielle Glaspulver als Zumischung zu den Fasern besonders geeignet.

25 Eine Eigenschaft des Glases, der Glaskeramik, des Glaspulvers oder des Glaskeramikpulvers , ist die überraschenderweise nachgewiesene Hautverträglichkeit und zwar auch bei hohen Konzentrationen.

30 Das Glas, die Glaskeramik, das Glas- oder Glaskeramikpulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen

sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glas- und/oder Glaskeramikpulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu
5 Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Das in dieser Erfindung beschriebene Glas bzw. die Glaskeramik aus dem Glaspulver bzw. aus der Glaskeramikpulver durch Mahlen erhalten wird, ist wasserlöslich, aber verfügt über ausreichende chemische Beständigkeit. Das Glas
10 beziehungsweise Glaspulver wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, pH-Erhöhung und Metallionen-Freisetzung verbunden ist.

Überraschenderweise zeigen die Glas- und Glaskeramikpulver gemäß der
15 Erfindung eine hohe Reaktivität, eine hohe hydrolytische Beständigkeit, einen höheren antimikrobiellen Effekt als die Gruppe der bioaktiven Gläser, die im Stand der Technik beschrieben wurden, oder Glaspulvern, die aus derartigen Gläsern hergestellt wurden.

20 Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Bei den angegebenen Ausführungsbeispielen wurde aus den Rohstoffen ein Glas in einem Kieselglas-Tiegel erschmolzen, das anschließend zu Ribbons verarbeitet wurde. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer
25 Partikelgröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ weiterverarbeitet.

In Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Synthesewerte in Gew.-%
30 auf Oxidbasis.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9	Ausf. 10	
P ₂ O ₅	33,5	32,5	35	35,9	32,5	32,5	32,5	35	31,7	31,0	
SO ₃	15	15	16	14	15	15	15	15	18,6	18,6	
B ₂ O ₃											
Al ₂ O ₃											
SiO ₂											
Li ₂ O									1,6	1,6	
Na ₂ O	14,6	14,6	12,999	14,6	14,5	14,6	14,6	15	6,6	6,6	
K ₂ O									7,5	7,5	
CaO	3,3	3,3	2,4	35	11	3,3	3,3	10	1,0	1,0	
MgO											
SrO											
BaO											
ZnO	33,6	33,6	33,6		26,5	33,6	33,6	25	33	32,2	
Ag ₂ O		1	0,001	0,5	0,5	0,1				1,5	
CuO						0,3					
GeO ₂											
TeO ₂											
Cr ₂ O ₃						0,6					
J							1				

5

Die folgende Tabelle 2 zeigt pH-Werte und Leitfähigkeiten von Glaspulvern der Zusammensetzung wie sie bei den Ausführungsbeispielen 1 und 2 gemäß Tabelle 1 in einer 1 Gew.-%igen wässrigen Suspension nach 60 min gefunden wurde:

10

Tabelle 2:

Glaszusammensetzung	Ausf. 1	Ausf. 2
pH-Wert	7,2	7,2
Leitfähigkeit (µS/cm)	143	94

In Tabelle 3 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 1 angegeben, wobei 0,001 Gew-% Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von 4 µm in wässriger Suspension gemessen wurde. Der Startwert in Tabelle 3 bezeichnet die Anzahl der zu Anfang eingesetzten Bakterien, beispielsweise 250000 E.coli-Bakterien. Ein Wert von 0 ist der Nachweis der antimikrobiellen Wirkung der Suspension enthaltend das erfindungsgemäße Glaspulver.

Tabelle 3: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) von 0,001 Gew% eines Glaspulvers gemäß Ausführungsbeispiel 2 mit einer mittleren Korngröße von 4µm in wässriger Suspension:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	250 000	320 000	330 000	300 000	310 000
2 Tage	0	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0	0
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

Tabelle 4 zeigt die antimikrobielle Wirkung eines Glaspulvers gemäß Ausführungsbeispiel 2 in einer 0,1 Gew-%- igen wässrigen Suspension .

Tabelle 4: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) von 0,1 Gew-% eines Glaspulvers gemäß Ausführungsbeispiel 7 mit einer mittleren Korngröße von 4µm in wässriger Suspension:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	250 000	320 000	330 000	300 000	310 000
2 Tage	12000	800	6000	164 000	180000
7 Tage	0	0	0	210000	120000
14 Tage	0	0	0	25000	100000

5

Nachfolgend soll die antimikrobielle Wirksamkeit eines Glaspulvers mit einer Partikelgröße von d50 mit 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 in einem Proliferationstest beschreiben.

10 Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann. Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wieviele Tochterzellen in ein umgebendes Nährmedium abgegeben werden. Die Durchführung des Tests ist beschrieben in

15 T. Bechert, P. Steinrücke, G. Guggenbichler, Nature Medicine, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053-1056. Der Offenbarungsgehalt dieser Schrift wird in die vorliegende Anmeldung vollumfänglich mitaufgenommen.

20

Das Glaspulver wurde homogen in eine Polymer eingebracht. Das verwendete Polymer war Polypropylen (PP).

Als Keim wurde *Staphylokokkus Epidermidis* verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

In Tabelle 5 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1, das homogen in den angegebenen Konzentrationen (in Gew.%) in Polypropylen (PP) eingebracht wurde, angegeben.

Tabelle 5: Ergebnisse der Proliferationstests in Abhängigkeit vom Anteil des Glaspulvers in PP.

Anteil des Glaspulvers in Gew.-%	0,20%	0,50%	2,00%	5,00%
Onset OD (absolut)	5	16	15,8	34,3
Bewertung	Sehr gering antibakteriell	antibakteriell	antibakteriell	hoch antibakteriell

Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

Mit der Erfindung wird erstmals eine antimikrobielle Glaszusammensetzung angegeben, die SO₃ als Netzbildner enthält und eine antimikrobielle Wirkung aufweist. Das Glas besitzt einen im Vergleich zu einem Phosphatglas mit entsprechender chemischer Beständigkeit niedrigere T_g, d. h.

Transformationstemperatur des Glases und VA, d. h. Verarbeitungstemperatur und ist somit einfacher in der Herstellung sowie Verarbeitung. Bezüglich des Begriffes Transformationstemperatur wird auf VDI-Lexikon, Werkstofftechnik,

1993, Seiten 375 – 376 verwiesen. Weiterhin kann es bei der Compoundierung mit Polymeren teilweise aufschmelzen und so eine bessere Verbindung zwischen Polymer und Glas herstellen.

Patentansprüche

1. Antimikrobiell und entzündungshemmend wirkendes Sulfophosphatglas mit
 5 nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:
- | | | |
|----|-----------|------------------|
| | P_2O_5 | 15 - 60 Gew.-% |
| | SO_3 | 5 - 40 Gew.-% |
| | B_2O_3 | 0 - 20 Gew.-% |
| | Al_2O_3 | 0 - 10 Gew.-% |
| 10 | SiO_2 | 0 - 10 Gew.-% |
| | Li_2O | 0 - 25 Gew.-% |
| | Na_2O | 0 - 25 Gew.-% |
| | K_2O | 0 - 25 Gew.-% |
| | CaO | 0 - 40 Gew.-% |
| 15 | MgO | 0 - 15 Gew.-% |
| | SrO | 0 - 15 Gew.-% |
| | BaO | 0 - 15 Gew.-% |
| | ZnO | 0 - 45 Gew.-% |
| | Ag_2O | >0,01 - 5 Gew.-% |
| 20 | CuO | 0 - 10 Gew.-% |
| | GeO_2 | 0 - 10 Gew.-% |
| | TeO_2 | 0 - 15 Gew.-% |
| | Cr_2O_3 | 0 - 10 Gew.-% |
| | J | 0 - 10 Gew.-% |
| 25 | F | 0 - 5 Gew.-% |
- wobei die
 Summe $ZnO+Ag_2O+CuO+GeO_2+TeO_2+Cr_2O_3+J$ im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.
2. Antimikrobiell und entzündungshemmend wirkendes Sulfophosphatglas mit
 30 nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:
- | | | |
|--|----------|----------------|
| | P_2O_5 | 15 - 60 Gew.-% |
|--|----------|----------------|

30

- | | | |
|----|---|------------------|
| | SO ₃ | 5 – 40 Gew.-% |
| | B ₂ O ₃ | 0 – 20 Gew.-% |
| | Al ₂ O ₃ | 0 – 10 Gew.-% |
| | SiO ₂ | 0 – 10 Gew.-% |
| 5 | Li ₂ O | 0 – 25 Gew.-% |
| | Na ₂ O | 0 – 25 Gew.-% |
| | K ₂ O | 0 – 25 Gew.-% |
| | CaO | >7,7 – 45 Gew.-% |
| | MgO | 0 – 15 Gew.-% |
| 10 | SrO | 0 – 15 Gew.-% |
| | BaO | 0 – 15 Gew.-% |
| | ZnO | 0 – 45 Gew.-% |
| | Ag ₂ O | 0 – 5 Gew.-% |
| | CuO | 0 – 10 Gew.-% |
| 15 | GeO ₂ | 0 – 10 Gew.-% |
| | TeO ₂ | 0 – 15 Gew.-% |
| | Cr ₂ O ₃ | 0 – 10 Gew.-% |
| | J | 0 – 10 Gew.-% |
| | F | 0 – 5 Gew.-% |
| 20 | wobei die | |
| | Summe ZnO+Ag ₂ O+CuO+GeO ₂ +TeO ₂ +Cr ₂ O ₃ +J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt. | |
| 25 | 3. Antimikrobiell und entzündungshemmendes Sulphophosphatglas gemäß Anspruch 1 oder 2, | |
| | dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung mehr als 5 Gew.-% ZnO, insbesondere mehr als 10 Gew.-% ZnO, insbesondere bevorzugt mehr als 24 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-% ZnO enthält. | |
| 30 | 4. Antimikrobiell und entzündungshemmendes Sulphophosphatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die | |

Glaszusammensetzung mehr als 7 Gew-% SO_3 , insbesondere mehr als 9 Gew-% SO_3 , ganz besonders mehr als 11 Gew-% SO_3 umfasst.

5. Antimikrobiell wirkendes Sulfophosphatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung Ag_2O im Bereich 0,001 – 5 Gew.-% umfasst.
5
6. Antimikrobiell wirkendes Sulfophosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} > 0,1$ – 5 Gew.-% umfasst.
10
7. Antimikrobiell wirkendes Sulfophosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung $\text{CuO} > 0,01$ – 10 Gew.-% umfasst.
15
8. Antimikrobiell wirkendes Sulphosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $\text{ZnO} + \text{CaO}$ im Bereich 20 Gew.-% - 60 Gew.-% liegt.
20
9. Antmikrobiell wirkende Sulphosphatglaskeramik, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsglas ein Glas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 ist.
25
10. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder das Glaskeramikpulver eine Glaskeramik gemäß Anspruch 9 umfasst.
30

- 11 Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Pulvers im Mittel $< 20 \mu\text{m}$ ist.
- 5 12. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Pulvers im Mittel $< 10 \mu\text{m}$ ist.
- 10 13. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Pulvers im Mittel $< 5 \mu\text{m}$ ist.
- 15 14. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Pulvers im Mittel $< 1 \mu\text{m}$ ist.
- 20 15. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.
16. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Deodorantprodukten.
- 25 17. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
- 30 18. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.

19. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.
- 5 20. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.
- 10 21. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.
- 15 22. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Farben und Lacken.
- 20 23. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Putzen, Zementen und Beton.
24. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung in Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege.
- 25 25. Verwendung eines Glases mit nachfolgender Zusammensetzung:
- | | |
|------------|----------------|
| P_2O_5 | 15 - 60 Gew.-% |
| SO_3 | 5 - 40 Gew.-% |
| B_2O_3 | 0 - 20 Gew.-% |
| Al_2O_3 | 0 - 10 Gew.-% |
| 30 SiO_2 | 0 - 10 Gew.-% |
| Li_2O | 0 - 25 Gew.-% |
| Na_2O | 0 - 25 Gew.-% |

- | | | |
|----|--------------------------------|---------------|
| | K ₂ O | 0 – 25 Gew.-% |
| | CaO | 0 – 40 Gew.-% |
| | MgO | 0 – 15 Gew.-% |
| | SrO | 0 – 15 Gew.-% |
| 5 | BaO | 0 – 15 Gew.-% |
| | ZnO | 0 – 45 Gew.-% |
| | Ag ₂ O | 0 – 5 Gew.-% |
| | CuO | 0 – 10 Gew.-% |
| | GeO ₂ | 0 – 10 Gew.-% |
| 10 | TeO ₂ | 0 – 15 Gew.-% |
| | Cr ₂ O ₃ | 0 – 10 Gew.-% |
| | J | 0 – 10 Gew.-% |
| | F | 0 – 5 Gew.-% |
- wobei die
- 15 Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt, oder einer Glaskeramik oder eines Glas- oder Glaskeramikpulvers hergestellt aus einem Glas dieser Zusammensetzung für kosmetische oder medizinische Produkte, Deodorantprodukte, Produkte im Bereich der Papierhygiene, Nahrungsmittel, Reinigungsmittel, Farben
- 20 und Lacke, Putzen, Zementen, Beton, Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege.
25. Kosmetische Formulierung, umfassend
- 25 wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:
- | | | |
|----|--------------------------------|----------------|
| | P ₂ O ₅ | 15 - 60 Gew.-% |
| | SO ₃ | 5 – 40 Gew.-% |
| | B ₂ O ₃ | 0 – 20 Gew.-% |
| 30 | Al ₂ O ₃ | 0 – 10 Gew.-% |
| | SiO ₂ | 0 – 10 Gew.-% |
| | Li ₂ O | 0 – 25 Gew.-% |

35

	Na ₂ O	0– 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
5	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
10	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

- 15 26. Medizinische Formulierung, umfassend
wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder
Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der
Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

	P ₂ O ₅	15 - 60 Gew.-%
20	SO ₃	5 – 40 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 – 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
25	Na ₂ O	0– 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
30	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%

J 0 – 10 Gew.-%

F 0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe $\text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J}$ im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

27. Deodorant, umfassend

wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

P_2O_5 15 - 60 Gew.-%

SO_3 5 – 40 Gew.-%

B_2O_3 0 – 20 Gew.-%

Al_2O_3 0 – 10 Gew.-%

SiO_2 0 – 10 Gew.-%

Li_2O 0 – 25 Gew.-%

Na_2O 0 – 25 Gew.-%

K_2O 0 – 25 Gew.-%

CaO 0 – 40 Gew.-%

MgO 0 – 15 Gew.-%

SrO 0 – 15 Gew.-%

BaO 0 – 15 Gew.-%

ZnO 0 – 45 Gew.-%

Ag_2O 0 – 5 Gew.-%

J 0 – 10 Gew.-%

F 0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe $\text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J}$ im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

28. Produkte im Bereich der Papierhygiene, umfassend

wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

	P ₂ O ₅	15 - 60 Gew.-%
5	SO ₃	5 - 40 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 - 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 - 10 Gew.-%
	SiO ₂	0 - 10 Gew.-%
	Li ₂ O	0 - 25 Gew.-%
10	Na ₂ O	0 - 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 - 25 Gew.-%
	CaO	0 - 40 Gew.-%
	MgO	0 - 15 Gew.-%
	SrO	0 - 15 Gew.-%
15	BaO	0 - 15 Gew.-%
	ZnO	0 - 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 - 5 Gew.-%
	J	0 - 10 Gew.-%
	F	0 - 5 Gew.-%
20	wobei die	
	Summe ZnO+Ag ₂ O+CuO+GeO ₂ +TeO ₂ +Cr ₂ O ₃ +J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.	
25	29.	Nahrungsmittel umfassend wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:
	P ₂ O ₅	15 - 60 Gew.-%
	SO ₃	5 - 40 Gew.-%
30	B ₂ O ₃	0 - 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 - 10 Gew.-%
	SiO ₂	0 - 10 Gew.-%

38

	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
5	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
10	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

15

30. Reinigungsmittel, umfassend wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

20	P ₂ O ₅	15 - 60 Gew.-%
	SO ₃	5 – 40 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 – 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
25	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
30	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%

Ag₂O 0 – 5 Gew.-%
 J 0 – 10 Gew.-%
 F 0 – 5 Gew.-%

wobei die

5 Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

31. Farben und Lacke, umfassend wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer
 10 Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder
 das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung
 umfasst:

P₂O₅ 15 - 60 Gew.-%
 SO₃ 5 – 40 Gew.-%
 B₂O₃ 0 – 20 Gew.-%
 15 Al₂O₃ 0 – 10 Gew.-%
 SiO₂ 0 – 10 Gew.-%
 Li₂O 0 – 25 Gew.-%
 Na₂O 0 – 25 Gew.-%
 K₂O 0 – 25 Gew.-%
 20 CaO 0 – 40 Gew.-%
 MgO 0 – 15 Gew.-%
 SrO 0 – 15 Gew.-%
 BaO 0 – 15 Gew.-%
 ZnO 0 – 45 Gew.-%
 25 Ag₂O 0 – 5 Gew.-%
 J 0 – 10 Gew.-%
 F 0 – 5 Gew.-%

wobei die

30 Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

32. Putze, Zemente, Beton umfassend wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

5	P_2O_5	15 - 60 Gew.-%
	SO_3	5 - 40 Gew.-%
	B_2O_3	0 - 20 Gew.-%
	Al_2O_3	0 - 10 Gew.-%
	SiO_2	0 - 10 Gew.-%
10	Li_2O	0 - 25 Gew.-%
	Na_2O	0 - 25 Gew.-%
	K_2O	0 - 25 Gew.-%
	CaO	0 - 40 Gew.-%
	MgO	0 - 15 Gew.-%
15	SrO	0 - 15 Gew.-%
	BaO	0 - 15 Gew.-%
	ZnO	0 - 45 Gew.-%
	Ag_2O	0 - 5 Gew.-%
	J	0 - 10 Gew.-%
20	F	0 - 5 Gew.-%

wobei die

Summe $ZnO + Ag_2O + CuO + GeO_2 + TeO_2 + Cr_2O_3 + J$ im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

- 25 33. Produkte der Mundhygiene, Zahnpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege umfassen wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

30	P_2O_5	15 - 60 Gew.-%
	SO_3	5 - 40 Gew.-%
	B_2O_3	0 - 20 Gew.-%
	Al_2O_3	0 - 10 Gew.-%

	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
5	CaO	0 – 40 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	0 – 45 Gew.-%
10	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 5 Gew.-%

wobei die

Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-% liegt.

34. Kunststoffprodukt, insbesondere Polymer, insbesondere Kunstfaser umfassen wenigstens 0,2 Gew.-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik nachfolgende Zusammensetzung umfasst:

	P ₂ O ₅	15 - 60 Gew.-%
	SO ₃	5 – 40 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 – 20 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
25	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
	Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	Na ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 40 Gew.-%
30	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%

42

ZnO	0 – 45 Gew.-%
Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 5 Gew.-%

- 5 wobei die
Summe ZnO+Ag₂O+CuO+GeO₂+TeO₂+Cr₂O₃+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew.-%
liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/001572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/16 C03C3/17 C03C14/00 C08K3/40 A01N59/19
A61K7/00 A61K15/00 A61L9/00 A61K6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199826 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1998-291893 XP002282583 & JP 10 101364 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21 April 1998 (1998-04-21) abstract	1-34
Y	EP 0 648 713 A (CORNING INC) 19 April 1995 (1995-04-19) page 2, line 54 - page 3, line 14 claims 1-5; tables IA,V ----- -/--	1-34

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2004

Date of mailing of the international search report

25/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/001572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200319 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2003-185069 XP002282604 & CN 1 379 146 A (ZHU H) 13 November 2002 (2002-11-13) abstract	1-34
Y	EP 1 116 700 A (ISHIZUKA GLASS) 18 July 2001 (2001-07-18) page 2, lines 45-57 page 3, lines 22-29; claims 1-7; table 2	1-34
Y	EP 1 116 698 A (ISHIZUKA GLASS) 18 July 2001 (2001-07-18) page 2, lines 40-45 page 3, lines 15-57; claims 1-11	1-34
Y	EP 0 773 196 A (CORNING INC) 14 May 1997 (1997-05-14) page 5, lines 1-55 page 7, line 26 - page 8, line 15; claims 1-10	1-34
Y	DE 199 60 548 A (SIEMENS AG) 21 June 2001 (2001-06-21) page 3, lines 35-67; claims 1-8	1-34
Y	WO 00/49996 A (TAVERN SYDNEY CHRISTOPHER ; CAUSTON BRIAN EDWARD (GB); GILLETTE CO (US) 31 August 2000 (2000-08-31) page 4, lines 18-32 page 5, lines 24-29; claims 1-32; example 1	16,24, 25,27
Y	WO 01/03650 A (SCHOTT GLAS ; KESSLER SUSANNE (DE); LEE SEAN (DE); ZEISS STIFTUNG (DE)) 18 January 2001 (2001-01-18) page 6, paragraph 2 - page 8, paragraph 2; claims 1-9	10-34
Y	WO 98/44965 A (HEALY DAVID MICHAEL ; GILTECH LTD (GB)) 15 October 1998 (1998-10-15) page 8, line 15 - page 9, line 34 claims 1-16	10-34
Y	GB 1 316 160 A (HOLLANDSCHE BETONGROEP NV) 9 May 1973 (1973-05-09) page 1, lines 24-49; claims 1-6	10-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/001572

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10101364	A	21-04-1998	NONE	
EP 0648713	A	19-04-1995	US 5328874 A DE 69400519 D1 DE 69400519 T2 EP 0648713 A1 JP 7309635 A	12-07-1994 17-10-1996 20-03-1997 19-04-1995 28-11-1995
CN 1379146	A	13-11-2002	NONE	
EP 1116700	A	18-07-2001	JP 2001247336 A AU 7251600 A CA 2329575 A1 EP 1116700 A1 US 2001006987 A1	11-09-2001 05-07-2001 28-06-2001 18-07-2001 05-07-2001
EP 1116698	A	18-07-2001	JP 2001247333 A AU 7252000 A CA 2329572 A1 EP 1116698 A1 US 2004002416 A1 US 2004002417 A1 US 2001023156 A1	11-09-2001 05-07-2001 28-06-2001 18-07-2001 01-01-2004 01-01-2004 20-09-2001
EP 0773196	A	14-05-1997	DE 69613941 D1 DE 69613941 T2 EP 0773196 A1 JP 9142881 A	23-08-2001 22-11-2001 14-05-1997 03-06-1997
DE 19960548	A	21-06-2001	DE 19960548 A1 WO 0144360 A1 EP 1248816 A1 JP 2003517076 T US 2003129413 A1	21-06-2001 21-06-2001 16-10-2002 20-05-2003 10-07-2003
WO 0049996	A	31-08-2000	AU 3499200 A CA 2363156 A1 EP 1156778 A2 WO 0049996 A2 US 2002146377 A1	14-09-2000 31-08-2000 28-11-2001 31-08-2000 10-10-2002
WO 0103650	A	18-01-2001	AU 6818400 A BR 0012330 A CA 2374395 A1 CN 1360491 T CZ 20014627 A3 WO 0103650 A2 DE 10081907 D2 EP 1194113 A2 HU 0201821 A2 JP 2003504317 T NO 20020082 A NZ 516136 A PL 352469 A1 SK 18742001 A3 TR 200103723 T2	30-01-2001 19-03-2002 18-01-2001 24-07-2002 15-05-2002 18-01-2001 29-08-2002 10-04-2002 28-11-2002 04-02-2003 08-01-2002 27-02-2004 25-08-2003 09-05-2002 21-06-2002
WO 9844965	A	15-10-1998	AU 6928598 A	30-10-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9844965	A	CA 2286001 A1 EP 0973562 A1 WO 9844965 A1 US 6447805 B1	15-10-1998 26-01-2000 15-10-1998 10-09-2002
GB 1316160	A	09-05-1973	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/001572

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C3/16 C03C3/17 C03C14/00 C08K3/40 A01N59/19
A61K7/00 A61K15/00 A61L9/00 A61K6/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199826 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1998-291893 XP002282583 & JP 10 101364 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21. April 1998 (1998-04-21) Zusammenfassung</p>	1-34
Y	<p>EP 0 648 713 A (CORNING INC) 19. April 1995 (1995-04-19) Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 14 Ansprüche 1-5; Tabellen IA,V</p>	1-34

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maurer, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200319 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2003-185069 XP002282604 & CN 1 379 146 A (ZHU H) 13. November 2002 (2002-11-13) Zusammenfassung</p>	1-34
Y	<p>EP 1 116 700 A (ISHIZUKA GLASS) 18. Juli 2001 (2001-07-18) Seite 2, Zeilen 45-57 Seite 3, Zeilen 22-29; Ansprüche 1-7; Tabelle 2</p>	1-34
Y	<p>EP 1 116 698 A (ISHIZUKA GLASS) 18. Juli 2001 (2001-07-18) Seite 2, Zeilen 40-45 Seite 3, Zeilen 15-57; Ansprüche 1-11</p>	1-34
Y	<p>EP 0 773 196 A (CORNING INC) 14. Mai 1997 (1997-05-14) Seite 5, Zeilen 1-55 Seite 7, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 15; Ansprüche 1-10</p>	1-34
Y	<p>DE 199 60 548 A (SIEMENS AG) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Seite 3, Zeilen 35-67; Ansprüche 1-8</p>	1-34
Y	<p>WO 00/49996 A (TAVERN SYDNEY CHRISTOPHER ; CAUSTON BRIAN EDWARD (GB); GILLETTE CO (US) 31. August 2000 (2000-08-31) Seite 4, Zeilen 18-32 Seite 5, Zeilen 24-29; Ansprüche 1-32; Beispiel 1</p>	16,24, 25,27
Y	<p>WO 01/03650 A (SCHOTT GLAS ; KESSLER SUSANNE (DE); LEE SEAN (DE); ZEISS STIFTUNG (DE)) 18. Januar 2001 (2001-01-18) Seite 6, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 2; Ansprüche 1-9</p>	10-34
Y	<p>WO 98/44965 A (HEALY DAVID MICHAEL ; GILTECH LTD (GB)) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Seite 8, Zeile 15 - Seite 9, Zeile 34 Ansprüche 1-16</p>	10-34
Y	<p>GB 1 316 160 A (HOLLANDSCHE BETONGROEP NV) 9. Mai 1973 (1973-05-09) Seite 1, Zeilen 24-49; Ansprüche 1-6</p>	10-34

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 10101364	A	21-04-1998	KEINE		
EP 0648713	A	19-04-1995	US	5328874 A	12-07-1994
			DE	69400519 D1	17-10-1996
			DE	69400519 T2	20-03-1997
			EP	0648713 A1	19-04-1995
			JP	7309635 A	28-11-1995
CN 1379146	A	13-11-2002	KEINE		
EP 1116700	A	18-07-2001	JP	2001247336 A	11-09-2001
			AU	7251600 A	05-07-2001
			CA	2329575 A1	28-06-2001
			EP	1116700 A1	18-07-2001
			US	2001006987 A1	05-07-2001
EP 1116698	A	18-07-2001	JP	2001247333 A	11-09-2001
			AU	7252000 A	05-07-2001
			CA	2329572 A1	28-06-2001
			EP	1116698 A1	18-07-2001
			US	2004002416 A1	01-01-2004
			US	2004002417 A1	01-01-2004
			US	2001023156 A1	20-09-2001
EP 0773196	A	14-05-1997	DE	69613941 D1	23-08-2001
			DE	69613941 T2	22-11-2001
			EP	0773196 A1	14-05-1997
			JP	9142881 A	03-06-1997
DE 19960548	A	21-06-2001	DE	19960548 A1	21-06-2001
			WO	0144360 A1	21-06-2001
			EP	1248816 A1	16-10-2002
			JP	2003517076 T	20-05-2003
			US	2003129413 A1	10-07-2003
WO 0049996	A	31-08-2000	AU	3499200 A	14-09-2000
			CA	2363156 A1	31-08-2000
			EP	1156778 A2	28-11-2001
			WO	0049996 A2	31-08-2000
			US	2002146377 A1	10-10-2002
WO 0103650	A	18-01-2001	AU	6818400 A	30-01-2001
			BR	0012330 A	19-03-2002
			CA	2374395 A1	18-01-2001
			CN	1360491 T	24-07-2002
			CZ	20014627 A3	15-05-2002
			WO	0103650 A2	18-01-2001
			DE	10081907 D2	29-08-2002
			EP	1194113 A2	10-04-2002
			HU	0201821 A2	28-11-2002
			JP	2003504317 T	04-02-2003
			NO	20020082 A	08-01-2002
			NZ	516136 A	27-02-2004
			PL	352469 A1	25-08-2003
			SK	18742001 A3	09-05-2002
			TR	200103723 T2	21-06-2002
WO 9844965	A	15-10-1998	AU	6928598 A	30-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/001572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 9844965	A	CA	2286001 A1	15-10-1998
		EP	0973562 A1	26-01-2000
		WO	9844965 A1	15-10-1998
		US	6447805 B1	10-09-2002
<hr/>				
GB 1316160	A	09-05-1973	KEINE	
<hr/>				